

1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01268663 A**(43) Date of publication of application: **26.10.1989**(51) Int. Cl. **C07C 69/30****C07C 67/03, C07C 67/08****// B01J 23/02, B01J 23/04, B01J 23/06, B01J 31/02, C07B 61/00**(21) Application number: **63098569**(22) Date of filing: **21.04.1988**(71) Applicant: **LION CORP**(72) Inventor: **TAKEDA YOSHIRO****YASUE RYOJI****MIYAWAKI YOZO**(54) **PRODUCTION OF MONOGLYCERIDE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a monoglyceride useful as a raw material for foods, cosmetics, pharmaceuticals, synthetic resins, etc., in high purity and yield, by reacting a fatty acid or a fatty acid alkyl ester with glycerol in two steps.

CONSTITUTION: 1mol of a fatty acid or a fatty acid

alkyl ester is mixed with 1W5mol of glycerol and subjected to the 1st-stage reaction at 160W240°C under 50W500mmHg pressure. The reaction mixture produced by the 1st-stage reaction is added with an organic solvent (e.g. dimethylformamide) and a catalyst (e.g. NaOH) and subjected to the 2nd-stage reaction at 80W150°C under normal pressure for 5minW1hr to obtain the objective compound. The amount of the solvent is 0.5W5pts. per 1pt. of glycerol and that of the catalyst is 0.05W1%.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-268663

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成1年(1989)10月26日
 C 07 C 69/30 8018-4H
 67/03
 67/08
 // B 01 J 23/02
 23/04
 23/06
 31/02
 C 07 B 61/00 1 0 1
 3 0 0 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 モノグリセリドの製造方法

② 特 願 昭63-98569

② 出 願 昭63(1988)4月21日

⑦ 発 明 者 武 田 義 郎 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
 ⑦ 発 明 者 安 江 良 司 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
 ⑦ 発 明 者 宮 脇 洋 三 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
 ⑦ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 小島 隆司

明 細 書

1. 発明の名称

モノグリセリドの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとを反応させてモノグリセリドを製造する方法において、脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステル1モルに対しグリセリンを1～5モルの割合で混合し、温度160～240℃、圧力50～500mmHgの条件で反応させる第1段階反応を行った後、その反応混合物に対し有機溶剤と触媒との存在下に温度80～150℃で反応させる第2段階反応を行なうことを特徴とするモノグリセリドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、食品、化粧品、医薬品、合成樹脂等の原料として幅広い用途を有するモノグリセリドの製造方法に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする課題

従来、モノグリセリドの製造方法としては、有機溶剤を用いず、脂肪酸、脂肪酸アルキルエステル又は油脂を触媒の存在下でグリセリンと反応させてモノグリセリドを得ることが行なわれており、工業的な製造においては、その原料として主に脂肪酸や油脂が使用されている(津田滋著「モノグリセリド」棋書店刊、第129～164頁)。

しかし、このモノグリセリドの製造方法により得られる反応生成物は、無差別分布の法則に従ってモノグリセリドとジグリセリドやトリグリセリドとが一定の割合で平衡に達するため、目的物質であるモノグリセリドの純度が低く、その純度は通常40～50%である。それ故、高純度のモノグリセリドを得るためには、上記反応生成物中に存在する触媒や副生成物の石鹸を水洗除去するか、或いは酸で中和した後分子蒸留してモノグリセリドを分取するなどの方法で反応生成物に後処理を施す必要があり、非常に面倒である。特に、モノグリセリドの純度が低い程蒸留効率が低く、作

収率が悪いという問題点がある。

この場合、上記反応生成物のモノグリセリド純度が低い理由は、グリセリンと脂肪酸、脂肪酸アルキルエステル、油脂との相溶性に起因するものであるが、この両成分の相溶性は反応温度を高めることで改善することができる。しかし、反応温度を高くすると、ポリグリセリド生成量が増加したり、反応生成物の着色が進むなどの問題が生じる。このため、上記反応は通常200～250℃の温度で行なわれているのが通常である。

更に、グリセリンと脂肪酸等との相溶性を高める別法として、有機溶剤を用いる方法、例えばフェノールを用いる方法(米国特許第2073797号)、ジオキサンを用いる方法(米国特許第2251692号)、第3級アルコールを用いる方法(フランス特許第1102073号)などが提案されているが、有機溶剤を使用すると、溶剤の沸点の問題から反応温度を高めることが難しく、反応を十分に進めて完結させることができないので、モノグリセリドの収率が悪いという問題が生

機溶剤と触媒との存在下に温度80～150℃で反応させる第2段階反応とを引き続いて行なうことにより、脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとの反応が完結し、モノグリセリドを高純度で収率良く製造することができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

以下、本発明につき更に詳述する。

本発明のモノグリセリドの製造方法では、出発原料として脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとを使用する。

ここで、脂肪酸は目的物質に応じて選定されるが、通常炭素数6～22の鎖長を有する脂肪酸が好適に使用され、例えばパルミチン酸、ステアリン酸等の天然脂肪酸、ペンタデカン酸等の合成脂肪酸の一種又は二種以上が用いられる。

また、脂肪酸アルキルエステルとしては、炭素数6～22の鎖長を有する脂肪酸とメチルアルコール、エチアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコールとのエステル化合物を使用することが好ましく、具体的にはパ

ルミチン酸メチルエステル、オレイン酸メチルエステル、ペンタデカン酸メチルエステル等が例示され、これらを単独で又は二種以上を混合して使用することができる。

このように、従来のモノグリセリドの製造方法は、得られるモノグリセリドの純度が低かったり、その収率が低いという欠点を有しており、この点の改善が望まれていた。

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、モノグリセリドを高純度で収率良く得ることができるモノグリセリドの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段及び作用

本発明者らは上記目的を達成するため、脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとを反応させてモノグリセリドを製造する際に上記反応を完結させると共に、反応生成物中のモノグリセリド含量を高めるべく鋭意検討を進めた結果、脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルに対するグリセリンのモル比が1～5となるように配合し、無触媒又は触媒の存在下に温度160～240℃、圧力50～500mmHgの条件で有機溶剤を用いずに反応させる第1段階反応と、この反応混合物を有

ルミチン酸メチルエステル、オレイン酸メチルエステル、ペンタデカン酸メチルエステル等が例示され、これらを単独で又は二種以上を混合して使用することができる。

本発明においては、上記脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとを用いて、これら両成分の反応を二段階で行なって反応生成物を得るものである。

ここで、まず第1段階反応は、脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルとグリセリンとを混合して両成分を有機溶剤を加えることなく反応させるものであるが、この際、脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルに対するグリセリンのモル比が1～5、好ましくは2～4となるように両成分を混合する。両成分のモル比が1未満では、反応生成物中のジグリセリドやトリグリセリドの含量が多くなってモノグリセリドの純度が低下し、モル比が5を超えると無駄なグリセリンの量が多くなって経済的に不利である。

第1段階反応において脂肪酸又は脂肪酸アルキ

ルエステルとグリセリンとの反応は、無触媒又は触媒の存在下で行なう。この場合、触媒の有無や使用する触媒の種類は出発原料に応じて適宜選択することが好ましく、例えば出発原料が脂肪酸とグリセリンの場合には、無触媒で反応を行なうか、或いは酸化亜鉛等の触媒を使用することが好ましく、出発原料が脂肪酸アルキルエステルとグリセリンの場合には、エステル交換反応に通常使用されているアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物並びにアルコラートの1種又は2種以上が好適に用いられ、例えばNaOH, KOH, LiOH, Mg(OH)₂, CH₃ONa, CH₃OKなどを使用することができる。

なお、触媒を添加する際、その添加量は別に制限されないが、グリセリン量に対して0.01~1%(重量%, 以下同様)とすることが好ましい。触媒添加量が0.01%未満では触媒添加効果が低く、逆に1%を超えて使用しても反応完結に対する寄与が小さく、かつ後処理での触媒を分離する操作が面倒になる場合がある。

なおまた、上記反応は、反応混合物が酸化して着色するのを防止するために窒素ガス等の不活性ガス雰囲気で行なうことが好ましい。

本発明の製造方法は、上記第1段階反応が終了した後、得られた反応混合物に対し有機溶剤と触媒とを添加して第2段階反応を行なう。

この場合、有機溶剤は種々選択されるが、第1段階反応で得られた反応混合物とグリセリンとに対して溶解性が高いものが好適に用いられ、具体的にはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、第3級ブタノール等が例示される。

また、この有機溶剤の添加量は特に制限されないが、第1段階反応で使用したグリセリン1部(重量部、以下同様)に対して0.5~5部、特に1~2部とすることが望ましい。有機溶剤の添加量が0.5部より少ないと、上記反応混合物とグリセリンとの溶解性が不十分になり、これらの相溶性を改善できない場合があり、添加量が5部を超えるとモノグリセリド含量の向上に対する寄与が小さくなる上、有機溶剤の除去操作が面倒にな

る。更に、第1段階反応は、反応温度160~240℃、好ましくは180~220℃、圧力50~500mmHg、好ましくは150~400mmHgの条件下で行なう。反応温度が160℃より低いと反応が十分に完結せず、モノグリセリド収率が低く、240℃より高いと反応生成物の着色が著しい上、グリセリンの脱水縮合反応が併発してポリグリセリンやポリグリセリン脂肪酸エステルが副生し、モノグリセリドの純度が悪くなり、いずれも本発明の目的を達成することができない。また、圧力が50mmHgより低いと副生成物として生じる水やメタノールの蒸餾が困難となって回収することができない。500mmHgを超えると副生成物として生じる水やメタノールを除去する効果が小さく、高純度のモノグリセリドを得ることができない。

なお、第1段階反応は、未反応脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルが実質的になくなるまで行なうもので、反応時間は反応温度や触媒量などに応じて適宜調整することができるが、通常1~5時間である。

る場合がある。

更に、この第2段階反応で使用する触媒としては、アルカリ触媒が好適に使用し得、具体的にはNaOH, KOH, LiOH, Mg(OH)₂等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、CH₃ONa, CH₃OK等のアルカリ金属アルコラートなどを挙げることができる。なお、第2段階反応で用いる触媒は、第1段階反応で用いる触媒と同一でも異なってもよい。

触媒の添加量は適宜調整し得るが、第1段階反応で使用したグリセリン量に対して0.05~1%とすることができる。添加量が0.05%未満では反応生成物中のモノグリセリド含量が十分でない場合があり、1%を超えると副生する石鹸の量が多くなり、後処理が面倒になる場合がある。

第2段階反応は、常圧下で比較的低温で行なうことが望ましく、反応温度は80~150℃、好ましくは100~140℃である。

更に、第2段階反応の反応時間は触媒量などによって異なるが、通常5分~1時間である。

第1段階及び第2段階の反応終了後、溶剤を留去し、得られた反応生成物は高純度のモノグリセリドを含有しているもので、静置分離、伊過等の簡単な後処理を施すことにより、そのまま食品、化粧品、合成樹脂等の原料として利用することができる。更に、通常の方法で副生成物を水洗除去したり、分子蒸留し、より高純度のモノグリセリドとして医薬品、食品、化粧品等に利用することもできる。

発明の効果

本発明のモノグリセリドの製造方法によれば、高純度のモノグリセリドを収率良く得ることができ、得られたモノグリセリドは食品、化粧品、医薬品、合成樹脂等の原料として幅広く利用することができる。

(実施例、比較例)

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

なお、各例に先立ち、各例で得られた生成物の

カラム昇温速度：10℃/分

インジェクション温度：330℃

＜実施例1＞

第1段階反応

攪拌機付きの1ℓ4つ口フラスコに精製グリセリン174g(1.89モル)と平均分子量270のパルミチン酸メチルエステル135g(0.5モル)を入れ、圧力を50mmHgに降圧したのちに窒素ガスで常圧に戻すという操作を3回繰り返して窒素置換を行なった後、圧力を250mmHgに調整しながら温度を200℃に昇温した。次いで、この反応溶液に対し触媒として水酸化カリウム0.74gをグリセリン5gに溶解したものを添加し、攪拌しながらエステル交換反応を行なった。

ここで、パルミチン酸メチルエステルに対するグリセリンのモル比は3.9であり、水酸化カリウムの添加量はグリセリンに対して0.4%であった。

なお、上記反応中において、副生成物であるメタノールとともに反応槽から留出するグリセリン

品質性状を比較検討するための試験方法を説明する。

＜品質試験方法＞

生成物中の未反応脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステル含有率及びモノグリセリド収率の測定

粗生成物40mgに無水ピリジン0.5ml、ヘキサメチルジシラザン0.4ml及びトリメチルクロシラン0.2mlを添加、混合した後、80℃で30分間静置した。

この上澄液をガスクロマトグラフィーにより下記条件で測定し、ピークの面積比から粗生成物全体に対する脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルの含有率と、粗生成物中の全グリセリドに対するモノグリセリドの含有率(モノグリセリド収率)を重量百分率で求めた。

ガスクロマトグラフィー測定条件

カラム：2%OV-1/ChrososorbW-AW-DMCS
(60/80メッシュ)

3mmID×0.5mL

カラム温度：120℃から330℃まで昇温

及びパルミチン酸メチルエステルは、65℃に冷却した分縮器によって蒸餾させた後、反応溶液中へ還流させ、メタノールは留去した。

次に、触媒添加から2時間経過した後、反応溶液を140℃に冷却しながら系を窒素ガスで常圧に戻した。

第2段階反応

第1段階反応で得られた反応溶液にジメチルホルムアミド(DMF)200gを添加し、更に水酸化カリウム0.74gをグリセリン5gに溶解したものを添加した後、140℃で30分間反応させた。

反応終了後、溶剤(DMF)を留去し、粗生成物を得た。

＜実施例2＞

第1段階反応における反応温度200℃を180℃にし、かつ第1、第2段階反応において水酸化カリウムの代わりに触媒として水酸化ナトリウムを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行なって粗生成物を得た。

〈実施例3〉

第2段階反応における反応温度を100℃とした以外は、実施例1と同様にして粗生成物を得た。

〈実施例4〉

脂肪酸としてパルミチン酸メチルエステルの代わりにパルミチン酸を使用し、第1段階反応における反応温度を220℃にすると共に、触媒として酸化亜鉛を用い、その使用量をグリセリンに対して0.05%とし、かつ第1段階の反応時間を3時間とした以外は、実施例1と同様にして粗生成物を得た。

〈実施例5〉

脂肪酸としてペンタデカン酸を使用した以外は実施例4と同様にして粗生成物を得た。

〈実施例6〉

脂肪酸としてステアリン酸を使用し、第1段階反応における反応時間を4時間にすると共に、無触媒で反応を行なった以外は、実施例4と同様にして粗生成物を得た。

〈実施例7〉

1段階反応のみを行なって粗生成物を得た。

以上の各例で得られた粗生成物の品質を上記方法で試験し、評価した。

結果を各例の反応条件と共に第1表に示す。

第1段階反応におけるパルミチン酸メチルエステルに対するグリセリンのモル比を3.9から2.0にし、第2段階反応における有機溶媒のジメチルホルムアミドの代わりにジメチルスルホキシド(DMSO)を使用した以外は、実施例1と同様にして粗生成物を得た。

〈実施例8〉

第2段階反応における有機溶媒を第3級ブタノールとした以外は、実施例1と同様にして粗生成物を得た。

〈比較例1〉

第2段階反応を行わず、第1段階反応の反応時間を4時間とした以外は、実施例1と同様に操作して粗生成物を得た。

〈比較例2〉

第1段階反応を行わず、第2段階反応の反応時間を2時間とした以外は、実施例1と同様に操作して粗生成物を得た。

〈比較例3〉

第2段階反応を行わず、実施例4に示した第

		実 施 例								比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステルの種類		パルミチン酸メチルエステル								パルミチン酸メチルエステル		
第一段階反応	反応モル比(グリセリン/脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステル)	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	2.0	3.9	3.9		3.9
	反応温度(℃)	200	180	200	220	220	220	200	200	200		220
	触媒	KOH	NaOH	KOH	ZnO	ZnO		KOH	KOH	KOH		ZnO
	添加量(重量%)	0.4	0.4	0.4	0.05	0.05		0.4	0.4	0.4		0.05
	反応時間(時間)	2	2	2	3	3	4	2	2	4		3
第二段階反応	反応モル比(グリセリン/脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステル)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.1	4.0	4.0	4.0	4.0
	反応温度(℃)	140	140	100	140	140	140	140	140		140	
	触媒	KOH	NaOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH		KOH	
	添加量(重量%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		0.4	
	有機溶媒	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMF	DMSO	第3級ブタノール		DMF	
生成物の品質	未反応脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステル含有率(重量%)	0.4	0.3	0.4	0.1	0.1	0.4	0.4	0.4	0.3	30	0.4
	モノグリセリド収率(重量%)	80	89	88	89	89	90	85	89	54	88	52

第1表の結果より、本発明の製造方法で得られた反応生成物(実施例1～8)は、未反応脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステル含有量が少ない上、モノグリセリド含有率が高く、反応が完結して高純度のモノグリセリドが高収率で得られていることがわかった。これに対し、第1段階反応のみで第2段階反応を行なわなかった場合の反応生成物(比較例1, 3)は、未反応脂肪酸又は脂肪酸アルキルエステル含有量は少ないがモノグリセリド含有率が少なく、モノグリセリドの純度が悪いものであり、また第2段階反応のみを行なった場合(比較例2)は、反応生成物中の未反応の脂肪酸アルキルエステル含有量が多く、反応が完結しないことがわかった。

出願人 ラ イ オ ン 株式会社
代理人 弁理士 小 島 隆 司